

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 5 - 2 9 5 3 8 6

(43) 【公開日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 1 1 月 9 日

(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物

(51) 【国際特許分類第 5 版】 C10M171/02 9  
 159-4H 129/16 9159-4H 129/20  
 129/72 //

C10N 20:00 Z 8217-4H 20:02  
 30:00 Z 8217-4H 40  
 :16 40:30

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1

【全頁数】 4

(21) 【出願番号】 特願平 4 - 1 2 1 0 9 6

(22) 【出願日】 平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 4 月 1 6 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 2 2 1 7 9 7

【氏名又は名称】 東邦化学工業株式会社

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 1 の 2 の 5

(72) 【発明者】

【氏名】 清水 敏 通

【住所又は居所】 横浜市神奈川区七島町 1 0 6

(72) 【発明者】

【氏名】 松崎 威毅

【住所又は居所】 横浜市栄区小菅ヶ谷町 1 6 9 5

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 295386

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1993 (1993) November 9 day

(54) [Title of Invention] REFRIGERATOR OIL COMPOSITION

(51) [International Patent Classification 5th Edition] C10M171/02 9159-4H 129/16 9159-4H 129/20  
 129/72 // C10N 20:00 Z 8217-4H 20:02  
 30:00 Z 8217-4H 40:16 40:30

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 1

[Number of Pages in Document] 4

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 4 - 121096

(22) [Application Date] 1992 (1992) April 16 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000221797

[Name] TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

[Address] 5 of 2 of Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Ningyo-cho 1

(72) [Inventor]

[Name] Clean water Satoshi

[Address] Yokohama City Kanagawa-ku seven Shima-cho 106

(72) [Inventor]

[Name] Matsusaki dignity Takeshi

[Address] Yokohama City Sakae-ku Kosuge Tanimachi 1695

(72) 【発明者】

【氏名】 高橋 則雄

【住所又は居所】 神奈川県横須賀市栗田 1-17-1

(72) 【発明者】

【氏名】 日原 健

(57) 【要約】

【目的】 オゾン層破壊問題に対応したR-134a等のフッ素系の冷媒を用いる冷凍機等に好適な潤滑油を提供する。

【構成】 鉱物油或いは合成油に対し炭素数2~30、粘度が100cps(25℃)以下、体積抵抗率が $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ (25℃)以上の有機化合物を2~95重量%含有する冷凍機油組成物。

【効果】 本発明の冷凍機油はR-134a等との相溶性、体積抵抗率においてバランスのよい冷凍機油であり、従来のR-11、R-12を使うシステムにR-134aを用いても十分適用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉱物油或いは合成油に対し、炭素数が2~30、粘度が100cps(25℃)以下、体積抵抗率が $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ (25℃)以上の有機化合物を2~95重量%含有する事を特徴とする冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は冷蔵庫、カークーラー或いはルームエアコン等の冷媒圧縮機の潤滑油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、冷蔵庫、カークーラー或いはルームエアコン等には冷媒としてフッ素と塩素を構成元素として含むフロン例えばトリクロロモノフルオロメタン(以下R-11と呼ぶ)、ジクロロジフルオロメタン(以下R-12と呼ぶ)或いはモノクロロジフルオロメタン(以下R-22と呼ぶ)が使用されている。

(72) [Inventor]

[Name] Takahashi Norio

[Address] Kanagawa Prefecture Yokosuka City Awata 1-17-1

(72) [Inventor]

[Name] Nichihara health

(57) [Abstract]

[Objective] Preferred lubricating oil is offered to refrigerator etc which uses coolant of the R-134a or other fluorine type which corresponds to ozone layer destruction problem.

[Constitution] Vis-a-vis mineral oil or synthetic oil carbon number 2 to 30 and viscosity below the 100 cps (25 °C), volume resistance refrigerator oil composition which organic compound above  $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  (25 °C) 2 to 95 weight% is contained.

[Effect(s)] Refrigeration oil of this invention is refrigeration oil whose balance is good compatibility of the R-134a etc, in volume resistance, fully it can apply to system which uses conventional R-11 and R-12 making use of R-134a.

[Claim(s)]

[Claim 1] Vis-a-vis mineral oil or synthetic oil, carbon number 2 to 30 and viscosity below 100 cps (25 °C), volume resistance refrigerator oil composition which designates that 2 to 95 weight% it contains organic compound above  $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  (25 °C) as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention refrigerator, regards car air conditioner or room air conditioner or other coolant compressor lubricating oil composition.

[0002]

[Prior Art] Until recently, as refrigerant includes fluorine and chlorine as constituent element the freon for example trichlorofluoromethane which (R-11 below it calls), dichlorodifluoromethane (R-12 below it calls) or monochlorodifluoromethane (R-22 below it calls) is used refrigerator, in car air conditioner or such as room air

【0003】しかしながら最近のオゾン層破壊問題に関連し、オゾン層破壊のない新しいタイプの冷媒として1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(以下R-134aと呼ぶ)、1, 1-ジフルオロエタン(以下R-152aと呼ぶ)のように塩素を構成成分としないフロン冷媒が検討されている。これに伴い従来鉱物油はR-134a等との相溶性に乏しいとして相溶性の良いポリグリコール系或いはエステル系の合成潤滑油が検討されている。

【0004】例えば特開平3-252497号公報、特開平3-217493号公報、特開平3-217494号公報、特開平3-217495号公報、特開平3-200895号公報、特開平3-128991号公報、特開平3-121195号公報、特開平2-283797号公報或いは特開平1-259093号公報にはポリグリコール系或いはエステル系の合成潤滑油が開示されている。しかし、これら合成潤滑油はR-134a等との相溶性は良いが電気絶縁性或いは熱安定性に問題があるなど、従来の鉱物油或いは合成油では冷媒としてR-134a等を使った冷凍機の潤滑油としては十分満足できるものが見出されていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような状況から、本発明の目的はR-134a等塩素を含まない冷媒との相溶性がよく、しかも電気絶縁性に優れた冷凍機油を提供することに有る。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等はR-134a等のように塩素を含まない冷媒との相溶性が良く「油戻り」の良い、しかも電気絶縁性に優れた冷凍機油につき鋭意研究を重ねた結果、特定の有機化合物を添加することによって本発明の目的を達成できることを見出し本発明を完成したものである。

【0007】即ち、本発明は鉱物油或いは合成油に特定の有機化合物を添加することにより、鉱物油はR-134a等の冷媒との相溶性が向上し、又合成油はR-134a等との相溶性が向上するとともに電気絶縁性をも向

conditioner.

[0003] But pertaining to recent ozone layer destruction problem, as refrigerant of new typewhere there is not a ozone layer destruction 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R-134a below it calls), like 1,1-di fluoroethane (R-152a below it calls) freon coolantwhich does not designate chlorine as constituent is examined. polyglycol system or synthetic lubricating oil of ester type where until recently mineral oilassuming, that it is lacking in compatibility of R-134a etc, compatibilityis good attendant upon this is examined.

[0004] Polyglycol system or synthetic lubricating oil of ester type is disclosed in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-252497 disclosure, the Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-217493 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-217494 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-217495 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-200895 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-128991 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-121195 disclosure, the Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-283797 disclosure or Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-259093 disclosure. But, as for these synthetic lubricating oil as for compatibility of R-134a etc it is good, but such as is a problem, with conventional mineral oil or synthetic oil fully those which it can be satisfied not being discovered is present state in the electrically insulating property or thermal stability as lubricating oil of refrigerator which used R-134a etc as refrigerant.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention] There are times when refrigeration oil to which from this kind of status, the object of this invention chlorine compatibility of coolant which such as R-134a does not include is good, furthermore is superior in electrically insulating property is offered.

[0006]

[Means to Solve the Problems] As for this inventor etc R-134a or other way compatibility of coolant which does not include chlorine to be good "oil return" is good, furthermore concerning refrigeration oil which is superior in electrically insulating property and it is something which discovers fact that object of this invention can be achieved result of diligent research, by adding specific organic compound complete the this invention.

[0007] Namely, as for this invention as for mineral oil compatibility of R-134a or other refrigerant can improve by adding specific organic compound to mineral oil or synthetic oil, in addition as compatibility of R-134a etc improves, even

上させることができる。

[0008] 本発明に係る有機化合物は炭素数が2～30、25℃での粘度が100 cps以下、体積抵抗率が $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  (25℃)以上の化合物で鉱物油或いは合成油との相溶性がよいことが必要で、特に好ましい化合物の一例として以下の化合物を挙げることができる。

[0009] ・ジオキサン、・メチルフェニルエーテル、・メチルエーテル、・四塩化炭素、・トルエン、・ベンゼン、・ヘプタン、・ヘキサン、・メシチレン、・ナフタレン、・シクロヘキサン、・ジクロロメタン、・ジブロモエタン、・エタノール、・プロパノール、・アニソール、・フタル酸ジブチル、・ステアリン酸ブチルエステル、・シュウ酸ジエチル、・セバシン酸ジブチル、・トリメチルアミン、・ジオキソラン、・ビフェニル、・ピネン、・プロパノール、・オクタノール、・酢酸エチル、・安息香酸エチル、・アルキレングリコールモノアルキルエーテル、・アルキレングリコールジアルキルエーテル、・プロピレンジアミン、・トルイジン。

[0010] 電気抵抗を特に改善するに適した有機化合物としては、例えば、・ジオキサン、・メチルフェニルエーテル、・メチルエーテル、・四塩化炭素、・トルエン、・ベンゼン、・ヘプタン、・ヘキサン、・メシチレン、・ナフタレン、・シクロヘキサン、・ジクロロメタン、・ジブロモエタン、・エタノール、・プロパノール、・アニソール、・フタル酸ジブチル、・ステアリン酸ブチルエステル、・シュウ酸ジエチル、・セバシン酸ジブチル、・トリメチルアミンを挙げることができる。

[0011] 鉱物油或いは合成油の物性と要求される冷凍機油物性とを十分考慮して、これら有機化合物の添加量は調製されるが、一般的には2～95 wt %が好ましく、特に10～80 wt %が好ましい。添加量が2 wt %以下、特に1 wt %以下になると有機化合物添加の効果が小さくなり、80 wt %以上、特に95 wt %以上になると有機化合物添加の効果は大きい、潤滑性や密封性が低下する傾向を示す。

[0012] 尚、これら有機化合物は1種又は2種以上の混合物を使うことができる。又、本発明の冷凍機油には従来一般的に冷凍機油添加剤として使われている酸化防止剤、極圧剤、腐食防止剤等の各種添加剤を適宜併用することができる。

[0013]

[実施例] 以下に実施例、比較例によって本発明をより詳細に説明するが本発明はこれらの実施例に限定される

electrically insulating property can improve synthetic oil.

[0008] Organic compound which relates to this invention carbon number viscosity with the 2 to 30 and 25 °C 100 cps or less and volume resistance compatibility of mineral oil or the synthetic oil being good with compound above  $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  (25 °C) being necessary, can list compound below especially as one example of desirable compound.

[0009] \* dioxane, \* methylphenyl ether, \* methyl ether, \* carbon tetrachloride, \* toluene, \* benzene, \* heptane, \* hexane, \* mesitylene, \* naphthalene, \* cyclohexane, \* dichloromethane, \* dibromoethane, \* ethanol, \* propanol, \* anisol, \* dibutyl phthalate, \* butyl stearate ester, \* diethyl oxalate, \* dibutyl sebacate, \* trimethyl amine, \* dioxolane, \* biphenyl, \* pinene, \* propanol, \* octanol, \* ethyl acetate, \* ethyl benzoate, \* alkylene glycol monoalkyl ether, \* alkylene glycol dialkyl ether, \* propylene diamine and \* toluidine.

[0010] for example \* dioxane, \* methylphenyl ether, \* methyl ether, \* carbon tetrachloride, \* toluene, \* benzene, the \* heptane, \* hexane, \* mesitylene, \* naphthalene, \* cyclohexane, \* dichloromethane, the \* dibromoethane, \* ethanol, \* propanol, \* anisol, \* dibutyl phthalate, \* butyl stearate ester, the \* diethyl oxalate, \* dibutyl sebacate and \* trimethyl amine can be listed electrical resistance especially is improved as organic compound which is suited.

[0011] Property of mineral oil or synthetic oil fully considering refrigeration oil property which is required, addition quantity of these organic compound is manufactured, but the 2 to 95 wt% is desirable generally, especially 10 to 80 wt% is desirable. When addition quantity becomes 2 wt% or less and especially 1 wt% or less, effect of organic compound addition becomes small, when it becomes 80 wt% or greater and the especially 95 wt% or greater, effect of organic compound addition is large, but tendency where lubricity and sealing property decrease is shown.

[0012] Furthermore can these organic compound use composition of one, two or more kinds. antioxidant, extreme-pressure additive and corrosion inhibitor or other various additives which until recently generally are used as refrigeration oil additive can be jointly used appropriately in refrigeration oil of the also, this invention.

[0013]

[Working Example(s)] This invention more is explained in detail below with Working Example and the Comparative Example,

ものではない。尚、冷凍機油の性能として、R-134aとの相溶性及び体積抵抗率を下記に示す条件で評価した。評価結果は表-1に示した。

【0014】相溶性

供試油0.6gとR-134a2.4gとをガラスチューブに封入した後、毎分1℃の冷却と昇温を行い、二相分離を起す温度、即ち二相分離温度を測定した。

【0015】体積抵抗率

JIS C-2320に準拠した双信電気(株)製の絶縁油測定電極(Type7200-A)を用いて供試油の体積抵抗率を測定した。

but this invention is not something which is limited in these Working Example. Furthermore you appraised with compatibility of R-134a and the condition which shows volume resistance on description below as performance of the refrigeration oil. It showed evaluation result in Table 1.

[0014] Compatibility

After enclosing sample oil 0.6g and R-134a 2.4g into glass tube, it cooled the each minute 1 °C, and temperature rise, it measured temperature namely two-phase separation temperature which causes the two-phase separation.

[0015] Volume resistance

Volume resistance of sample oil was measured making use of insulating oil measuring electrode (Type 7200 - A) of the pair trust electricity Ltd. make which conforms to JIS C - 2320.

【0016】

[0016]

表-1: 性能評価結果

		基油(鉱物油又は合成油)	有機化合物 名 称	添加量 wt%	二相分離温度 ℃		体 積 抵 抗 率 $\Omega \text{ cm}^2 5^\circ\text{C}$
					下限	上限	
実 施 例	1	* 1	* 8	4 0	- 4 0	6 5	$3 \times 10^{11}$
	2	* 2	ヘキサシ	2 0	- 4 7	7 1	$9 \times 10^{11}$
	3	* 3	* 9	6 0	- 5 1	8 0	$8 \times 10^{12}$
	4	* 4	* 8	5 0	- 5 0	9 0	$2 \times 10^{14}$
	5	* 5	*9/*10	30/10	- 5	100以上	$3 \times 10^{15}$
	6	* 6	* 1 1	5 0	- 4	100以上	$6 \times 10^{16}$
	7	* 7	*8/*12	20/20	- 7	100以上	$4 \times 10^{17}$
比 較 例	1	* 1	--	--	- 3 0	4 5	$7 \times 10^9$
	2	* 2	--	--	- 3 5	5 0	$4 \times 10^{10}$
	3	* 3	--	--	- 3 5	5 5	$6 \times 10^{10}$
	4	* 4	--	--	- 4 0	6 5	$3 \times 10^{13}$
	5	* 5	--	--	相 溶 せ ず		$4 \times 10^{16}$
	6	* 6	--	--	相 溶 せ ず		$8 \times 10^{17}$
	7	* 7	--	--	相 溶 せ ず		$1 \times 10^{18}$

【0017】 \* 1: ポリプロピレングリコールモノブチルエーテル(平均分子量700)

\* 2: ポリプロピレングリコールジブチルエーテル(平均分子量1050)

\* 3: トリメチロールプロパン酸化プロピレン付加物(平均分子量650)

\* 4: トリメチロールプロパンノナン酸エステル

[0017] \*1: Polypropylene glycol mono butyl ether (average molecular weight 700)

\*2: Polypropylene glycol dibutyl ether (average molecular weight 1050)

\*3: Trimethylolpropane propylene oxide addition product (average molecular weight 650)

\*4: Trimethylolpropane nonanoic acid ester

\* 5: アルキル (C<sub>16</sub>) ベンゼン

\* 6: ナフテン系鉱油

\* 7: トリメチロールプロパン酸化プロピレン付加物 (平均分子量 650)

\* 8: ジオキサン

\* 9: フタル酸ジブチル

\* 10: エチルエーテル

\* 11: メチルフェニルエーテル

\* 12: トリメチルアミン

【0018】表-1に示す結果から次の事が確認された。実施例1~7の結果はいずれも二相分離温度は低温側で十分低く高温側で高く、相溶性に優れている。特に実施例No. 5、6、7と比較例No. 5、6、7を較べるとR-134aと相溶しないアルキルベンゼン系、ナフテン系、パラフィン系の油に本発明に係る有機化合物を添加することにより、これらの油がR-134aと相溶性を持ったことは本発明に係る有機化合物が有効であることを特徴的に示している。

【0019】又、体積抵抗率では実施例No. 1~4のグリコールエーテル系及びエステル系の油に対しては体積抵抗率が改善されており、グリコールエーテル系及びエステル系の欠点が解消している。しかし、実施例No. 5、6、7と比較例No. 5、6、7を較べると体積抵抗率は若干低下するが、冷凍機油として十分な値を保っている。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように本発明の冷凍機油はR-134aとの相溶性、或いは体積抵抗率においてバランスのよい冷凍機油として従来のR-11、R-12を使うシステムにR-134aを用いても十分使用できるという効果が得られる。

\*5: Alkyl (C<sub>16</sub>) benzene

\*6: Naphthene type mineral oil

\*7: Trimethylolpropane propylene oxide addition product (average molecular weight 650)

\*8: Dioxane

\*9: Dibutyl phthalate

\*10: Ethyl ether

\*11: Methylphenyl ether

\*12: Trimethyl amine

[0018] Following was verified from result which is shown in the Table 1. As for result of Working Example 1 to 7 in each case as for two-phase separation temperature with the low temperature side fully to be low is high with high temperature side, is superior in the compatibility. Especially when Working Example No. 5, 6, 7 and Comparative Example No. 5, 6 and 7 are compared, these oil having R-134a and compatibility alkylbenzene system which is not mixed with R-134a, by adding organic compound which relates to this invention in oil of naphthene type and paraffin type, has shown the fact that organic compound which relates to this invention is effective in the characteristic.

[0019] With also, volume resistance volume resistance is improved vis-a-vis glycol ether system of the Working Example No. 1 to 4 and oil of ester type, glycol ether system and deficiency of the ester type have cancelled. But, when Working Example No. 5, 6, 7 and Comparative Example No. 5, 6, 7 are compared, volume resistance decreases somewhat, but sufficient value is maintained as refrigeration oil.

[0020]

[Effects of the Invention] As above explained, as for refrigeration oil of this invention, effect that is acquired fully it can be used for system which uses conventional R-11, R-12 as refrigeration oil whose balance is good in compatibility, or volume resistance of the R-134a making use of R-134a.